

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 33 05 866.0
②2 Anmeldetag: 19. 2. 83
④3 Offenlegungstag: 23. 8. 84

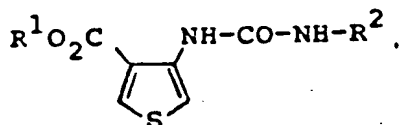
DE 3305866 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Acker, Rolf-Dieter, Dr., 6906 Leimen, DE; Rossy,
Phillip A., Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Wuerzer,
Bruno, Dr., 6701 Otterstadt, DE

⑤4 Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester der Formel



in der R¹ und R² die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

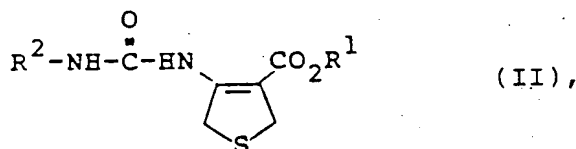
DE 3305866 A1

bizid wirksamen Menge eines Thiophen-carbonesters der Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

5. Verwendung von Thiophen-carbonestern der Formel I gemäß Anspruch 1 bei der Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.

6. Verfahren zur Herstellung von Thiophen-carbonestern der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

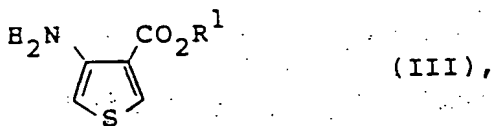
a) einen Dihydrothiophen-carbonester der Formel



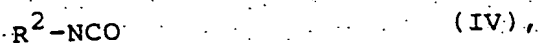
in der R^1 und R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

mit einem Dehydrierungsmittel oder

b) eine Aminoverbindung der Formel



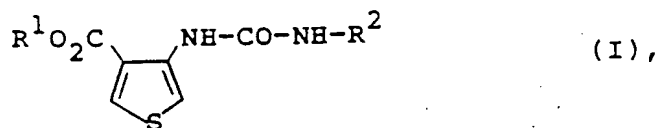
in der R^1 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, oder Salze dieser Aminoverbindung mit einem Isocyanat der Formel



Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

5 Die Erfindung betrifft Thiophen-carbonester, Verfahren zu ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Wirkstoffen.

10 Es wurde gefunden, daß Thiophen-carbonester der Formel



15 in der

R^1 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkynyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl und

R^2 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_2 - C_{10} -Alkynyl, C_8 - C_{10} -Phenylalkyl, C_1 - C_{10} -Halogenalkyl, C_2 - C_{10} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_{10} -Alkylthioalkyl, C_3 - C_7 -Cycloalkyl, gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Benzyl bedeuten,

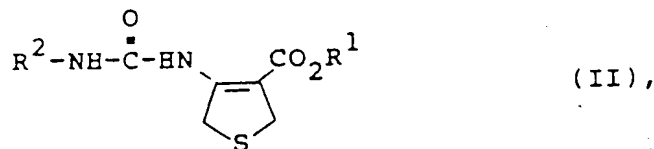
herbizid wirksam sind.

30 R^1 und R^2 in Formel I bedeuten unverzweigtes oder verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkenyl, vorzugsweise C_3 - C_4 -Alkenyl, unverzweigtes oder verzweigtes C_2 - C_{10} -Alkynyl,

Man erhält die Thiophen-carbonester der Formel I

- a) durch Umsetzung von Dihydrothiophencarbonestern der Formel

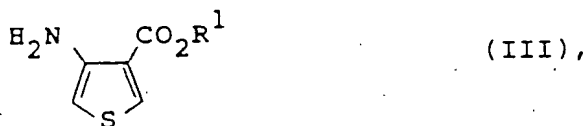
5



- 10 in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Dehydrierungsmitteln, wie Sulfurylchlorid,

oder

- 15 b) durch Umsetzung von Aminoverbindungen der Formel



20

in der R^1 die obengenannten Bedeutungen hat, oder ihrer Salze mit einem Isocyanat der Formel



25

in der R^2 die obengenannten Bedeutungen hat.

- Die Verfahrensvariante a) wird bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 20 und 60°C, 30 gegebenenfalls unter Zusatz eines inerten organischen Lösungsmittels durchgeführt.

Geeignete Dehydrierungsmittel sind beispielsweise Sulfurylchlorid und Chloranil.

35

- Ketoester der Formel V, in der R^1 Methyl bedeutet, sind bekannt (J. Org. Chem. 45, 617 (1980)). Ketoester der Formel V, in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, werden durch Umesterung von C_1 - C_3 -Alkylestern der Formel V mit Hydroxylverbindungen der Formel R^1OH , in der R^1 die für Formel I genannten Bedeutungen, mit Ausnahme von Methyl und Wasserstoff, hat, erhalten.
- Bei dieser Reaktion werden zweckmäßigerweise basische oder saure Katalysatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Mol.%, bezogen auf Verbindung V, zugesetzt.
- Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, oder auch aromatische Carbonsäuren oder Sulfonsäuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure. Als basische Katalysatoren kommen tertiäre Amine, Erdalkaliverbindungen, Ammoniumverbindungen und Alkaliverbindungen sowie entsprechende Gemische in Betracht. Auch Zinkverbindungen können verwendet werden. Beispiele hierfür sind: Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydroxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumoxid, Bariumhydroxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Magnesiumacetat, Zinkhydroxid, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkacetat, Natriumformiat, Natriumacetat, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sec-butylamin, Tri-tert.-butylamin, Tribenzylamin, Tri-cyclohexylamin, Triamylamin, Diisopropylethylamin, Trihexylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dipropylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, N,N-Diethyltoluidin, N,N-Dipropyltoluidin, N,N-Dimethyl-p-aminopyridin,

0,5 Gew.-Teile p-Toluolsulfonsäure werden in 100 Gew.-Teilen Xylol 4 Stunden unter Rückfluß bei Verwendung eines Wasserabscheiders gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 20,3 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-N'-(3-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff vom Fp. 154 bis 155°C.

Entsprechend können beispielsweise folgende Dihydrothiophen-carbonester der Formel II erhalten werden.

10

R ¹	R ²	Fp [°C]
CH ₃	CH ₃	203-212
CH ₃	C ₂ H ₅	118-120
15 CH ₃	n-C ₃ H ₇	160-161
CH ₃	i-C ₃ H ₇	123-125
CH ₃	n-C ₄ H ₉	135-137
CH ₃	Cyclohexyl	154-155
CH ₃	C ₆ H ₅	168-171
20 CH ₃	4-Chlorphenyl	184-187
CH ₃	3-Chlorphenyl	183-185
CH ₃	ClCH ₂ CH ₂	133-137
CH ₃	CH ₃ CH(Cl)CH ₂	136-139
C ₂ H ₅	CH ₃	154-157
25 i-C ₃ H ₇	CH ₃	156-159
CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH ₂	117-119
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	100-103

Die Verfahrensvariante b) wird mit ungefähr stöchiometrischen Substanzmengen, d.h. in einem Mengenverhältnis von etwa 0,8 bis 1,2 Mol Verbindung III zu Verbindung IV, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels bei einer Temperatur von -20 bis +50°C durchgeführt. Falls Verbindung V als Salz vorliegt, kann eine Base zugesetzt werden. Es kann dann entweder das

35

Außer den vorgenannten anorganischen Basen kommen außerdem
 z.B. Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumisobutyrat,
 Kaliumformiat, Kaliumacetat, Kaliumpropionat, Kalium-
 butyrat, Kaliumisobutyrat, Natriummethylat, Natrium-
 5 ethylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat, Natrium-
 butylat, Natriumisobutylat, Natrium-sec-butylat, Natrium-
 -tert.-butylat, Natriumethylenglykolat, Natriumpropylen-
 -(1,2)-glykolat, Natriumpropylen-(1,3)-glykolat, Natriumdi-
 ethylenglykolat, Natriumtriethylenglykolat, Natriumdi-
 10 propylen-(1,2)-glykolat, Kaliummethylat, Kaliumethylat,
 Kalium-n-propylat, Kaliumisopropylat, Kalium-n-butylat,
 Kalium-isobutylat, Kalium-sec-butylat, Kalium-tert.-
 -butylat, Kaliumethylenglykolat, Kaliumpropylen-(1,2)-
 -glykolat, Kaliumpropylen-(1,3)-glykolat, Kaliumdiethylen-
 15 glykolat, Kaliumtriethylenglykolat, Kaliumdipropylen-(1,2)-
 -glykolat in Betracht.

Als Lösungsmittel kommen für beide Verfahrensvarianten a)
 und b) sowie für das Verfahren zur Herstellung der Dihydro-
 20 thiophen-carbonester der Formel II z.B. Halogenkohlen-
 wasserstoffe, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B.
 Tetrachlorethylen, 1,1,2,2- oder 1,1,1,2-Tetrachlorethan,
 Dichlorpropan, Methylenchlorid, Dichlorbutan, Chloroform,
 Chlornaphthalin, Dichlornaphthalin, Tetrachlorkohlenstoff,
 25 1,1,1- oder 1,1,2-Trichlorethan, Trichlorethylen, Penta-
 chlorethan, o-, m-, p-Difluorbenzol, 1,2-Dichlorethan,
 1,1-Dichlorethan, 1,2-cis-Dichlorethylen, Chlorbenzol,
 Fluorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, o-, p- und m-Dichlor-
 benzol, o-, p-, m-Dibrombenzol, o-, m-, p-Chlortoluol,
 30 1,2,4-Trichlorbenzol; Ether, z.B. Ethylpropylether, Methyl-
 -tert.-butylether, n-Butylethylether, Di-n-butylether, Di-
 isobutylether, Diisoamylether, Diisopropylether, Anisol,
 Phenetol, Cyclohexylmethylether, Diethylether, Ethylen-
 glykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Thioanisol,
 35 beta,beta'-Dichlordiethylether; Nitrokohlenwasserstoffe,

Beispiel 2

9,0 Gew.-Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-2,5-dihydro-thien-4-yl)-harnstoff werden in 55 Teilen trockenem Chloroform vorgelegt. 2,6 Teile Sulfurylchlorid werden bei 30 bis 40°C zugetropft. Die Mischung wird 7 Stunden bei 40°C gehalten. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das durch Verteilung in Wasser/Methylenchlorid gereinigt werden kann. Man erhält 7,6 Teile N-(n-Propyl)-N'-(3-isobutoxycarbonyl-thien-4-yl)-harnstoff.

¹H-NMR: δ = 7,7 und 8,0 (2 Dubletts, 2 Thiophen-H)

Entsprechend können beispielsweise folgende Thiophen-carbonester der Formel I erhalten werden.

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
20	1	CH ₃	113-114
	2	CH ₃	94- 99
	3	CH ₃	152-155
	4	CH ₃	122-124
	5	CH ₃	117-119
25	6	CH ₃	
	7	CH ₃	
	8	CH ₃	
	9	CH ₃	
	10	CH ₃	108-144
30	11	CH ₃	
	12	CH ₃	
	13	CH ₃	
	14	CH ₃	
	15	CH ₃	

Nr.	R ¹	R ²	Fp [°C]
49	3-Chlorphenyl	CH ₃	
50	4-Fluorphenyl	CH ₃	
5 51	4-Isopropyl-phenyl	CH ₃	
52	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	153-157
53	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	
54	i-C ₃ H ₇	Cyclohexyl	114-118
10 55	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	viskos
56	i-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	

Die Thiophen-carbonester der Formel I können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogen-
granulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen
Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind
Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele,
5 Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Krei-
de, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und
Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe,
Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie
10 Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellu-
losepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichts-
prozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent,
15 Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 20 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1
mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und
erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form klein-
ster Tropfen geeignet ist.
- 25 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 3 werden in einer
Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol,
10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis
10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-
amid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-
sulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungs-
30 produktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl
besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der
Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man
eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des
Wirkstoffs enthält.

VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation der Wirkstoffe bzw. der Mittel kann im Vorauflaufverfahren oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für die Kulturpflanzen weniger verträglich, so können auch Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bodenart, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,1 bis 5 kg/ha und mehr, vorzugsweise 0,5 bis 3 kg/ha.

Die herbizide Wirkung von Verbindungen der Formel I wird durch Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefäße dienen Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat.

100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler Auflauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

5 Die Testpflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:
Arachys hypogaea (Erdnüsse), Avena fatua (Flughäfer),
Chenopodium album (Weißer Gänsefuß), Galium aparine
(Klettenlabkraut), Gossypium hirsutum (Baumwolle), Lamium
10 amplexicaule (stengelumfassende Taubnessel), Mercurialis
annua (einjähriges Bingelkraut), Oryza sativa (Reis),
Sinapis alba (weißer Senf), Solanum nigrum (schwarzer
Nachtschatten), Triticum aestivum (Weizen) und Veronica
spp. (Ehrenpreisarten).

15 Bei Voraufaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3 und 10 eine beachtliche herbizide Aktivität, insbesondere gegen Sinapis alba. Ferner bekämpft Verbindung Nr. 4 bei dieser Anwendungsmethode unerwünschte breitblättrige Pflanzen selektiv in Weizen.

20

Bei Nachaufaufanwendung bekämpft beispielsweise Verbindung Nr. 1 eine ganze Reihe unerwünschter breitblättriger Pflanzen.

25 In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden, können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden.

30

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

35

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur
	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
5	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat
10	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus spp.</i>	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
15	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa spp.</i>	Obst- u. Mehlbanane
	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
20	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
	<i>Phaseolus mungo</i>	Erbsenbohne
25	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse
	<i>Petroselinum crispum</i> <i>spp. tuberosum</i>	Wurzelpetersilie
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
30	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus spp.</i>	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
35	<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum

5 "Außerdem kann es von Nutzen sein, die Thiophen-carbonester
der Formel I bzw. sie enthaltende herbizide Mittel allein
oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit
weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszu-
10 bringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von
Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien.
Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalz-
lösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spuren-
15 elementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nicht-
phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

15

20

25

30

35